

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-323162
 (43)Date of publication of application : 26.11.1999

(51)Int.Cl.
 C08L101/12
 C08K 3/00
 C08L 63/00
 H01B 3/40

(21)Application number : 11-069543
 (22)Date of filing : 16.03.1999
 (71)Applicant : HITACHI LTD
 (72)Inventor : AKATSUKA MASAKI
 TAKEZAWA YOSHITAKA
 ITO YUZO

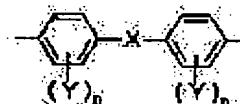
(30)Priority
 Priority number : 10 69778 Priority date : 19.03.1998 Priority country : JP

(54) INSULATION COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an insulation composition having excellent electrical insulation properties and thermal conductivity, whose composition contains a liquid crystal resin prepared by polymerizing a resin composition containing a monomer having a mesogenic group and has specified or higher thermal conductivities in two rectangular directions.

SOLUTION: There is provided an insulation composition containing a liquid crystal resin obtained by thermally reacting a resin composition containing a monomer having a carboxyl-free mesogenic group represented by formula I under a specified voltage applied in the direction of thickness and being in a solid state in which the monomer molecules are partially arranged about the mesogenic groups as centers and having thermal conductivities of 0.4 W/mK in two rectangular directions. If required, this composition contains an inorganic ceramics, such as aluminum oxide, boron nitride, or silicon carbide, having a thermal conductivity of 10 W/mK or above. The resin used is an epoxy resin, a polyurethane resin, an acrylic resin, or the like. In formula I, X is a single bond, -N=N-, -C≡C-, or a bond represented by formula II; n is 0-4; and Y is -R, -OR (wherein R is a 1-8C aliphatic hydrocarbon group), -F, -Cl, -Br, -CN, or the like.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.12.2001
 [Date of sending the examiner's decision of rejection] 28.09.2004
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
 [Date of final disposal for application]
 [Patent number]
 [Date of registration]
 [Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2004-22149
 [Date of requesting appeal against examiner's decision of 28.10.2004]

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-323162

(43)公開日 平成11年(1999)11月26日

(51)Int.C1.⁶
C 08 L 101/12
C 08 K 3/00
C 08 L 63/00
H 01 B 3/40

識別記号

F I
C 08 L 101/12
C 08 K 3/00
C 08 L 63/00
H 01 B 3/40

C
Z

審査請求 未請求 請求項の数 6

O L

(全10頁)

(21)出願番号 特願平11-69543

(71)出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(22)出願日 平成11年(1999)3月16日

(72)発明者 赤塚 正樹

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式
会社日立製作所日立研究所内

(31)優先権主張番号 特願平10-69778

(72)発明者 竹澤 由高

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式
会社日立製作所日立研究所内

(32)優先日 平10(1998)3月19日

(72)発明者 伊藤 雄三

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式
会社日立製作所日立研究所内

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(74)代理人 弁理士 小川 勝男

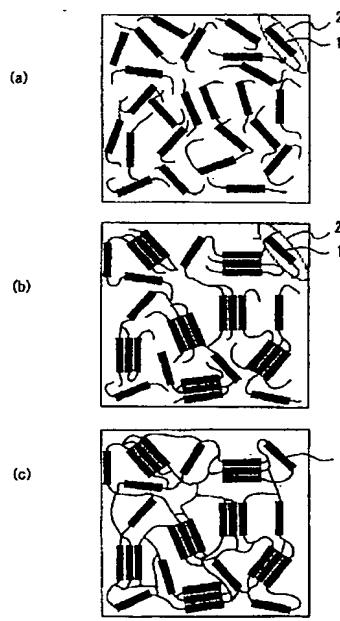
(54)【発明の名称】絶縁組成物

(57)【要約】

【課題】電気絶縁性でかつ優れた熱伝導性を有する絶縁組成物を提供すること。

【解決手段】メソゲン基を有するモノマーを含む樹脂組成物を重合させた液晶性樹脂を必須成分として含むことで高熱伝導化を図る。

図 1



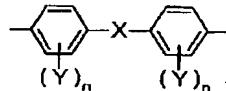
1…メソゲン基 2…メソゲン基を有するモノマー

BEST AVAILABLE COPY

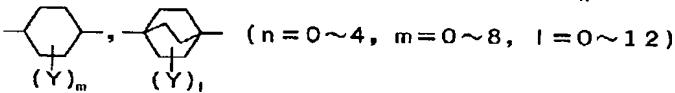
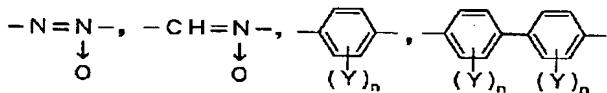
【特許請求の範囲】

【請求項 1】メソゲン基を有するモノマーを含む樹脂組成物を重合させた液晶性樹脂を必須成分として含む絶縁組成物であって、互いにほぼ垂直な二方向の熱伝導率がそれぞれ 0.4 W/mK 以上であることを特徴とする絶縁組成物。

* [化 1]

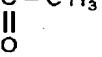


(Xは、単結合、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{CH}=\text{N}-$ 、
 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}=\text{C}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}-$ 、 $-\text{CH}=\text{C}-$ 、
 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C} \end{array}$
 $\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{C} \end{array}$
 $\begin{array}{c} \text{N} \\ | \\ \text{C} \end{array}$



または、これらを二つ以上組み合わせたものであり、

Yは、 $-\text{R}$ 、 $-\text{OR}$ (Rは炭素数が1~8の脂肪族炭化水素)、
 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ である)



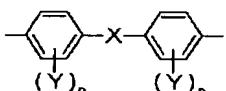
… (化 1)

【請求項 4】発熱する物品に使用される絶縁組成物であって、前記組成物は熱伝導率が 0.4 W/mK 以上の、メソゲン基を有するモノマーを含む樹脂組成物を熱によって重合した熱硬化性の液晶性樹脂を必須成分として含むことを特徴とする絶縁組成物。

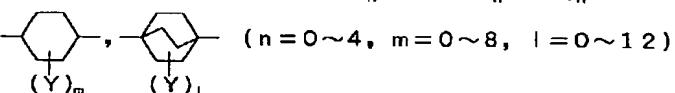
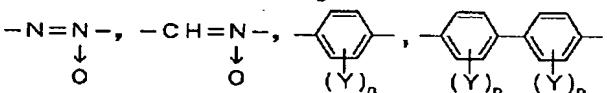
※

※ 【請求項 5】発熱する物品に使用される絶縁組成物であって、下記 (化 1) に示されるメソゲン基を分子内に有し、熱伝導率が 0.4 W/mK 以上であることを特徴とする絶縁組成物。

【化 1】



(Xは、単結合、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{CH}=\text{N}-$ 、
 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}=\text{C}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}-$ 、 $-\text{CH}=\text{C}-$ 、
 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C} \end{array}$
 $\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{C} \end{array}$
 $\begin{array}{c} \text{N} \\ | \\ \text{C} \end{array}$



または、これらを二つ以上組み合わせたものであり、

Yは、 $-\text{R}$ 、 $-\text{OR}$ (Rは炭素数が1~8の脂肪族炭化水素)、
 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ である)

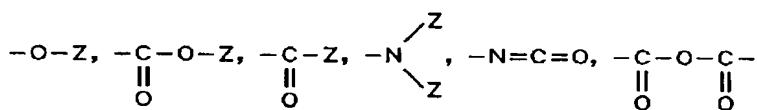


… (化 1)

【請求項 6】発熱する物品に使用される絶縁組成物であって、前記組成物は下記 (化 2) に示される反応基の少なくとも一つの反応基かつメソゲン基を有するモノマー

を含む樹脂組成物を重合させた液晶性樹脂を必須成分として含むことを特徴とする絶縁組成物。

【化 2】



(Zは、水素、炭素数が1~4の脂肪炭化水素、ハロゲンである)

…(化2)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電気絶縁性でかつ優れた熱伝導性を有する絶縁組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】モーターや発電機から、プリント配線基板やICチップに至るまでのほとんどの電気機器は、電気を通すための導体と、絶縁材料とから構成される。近年、これら電気機器の小型化が急速に進んでおり、絶縁材料に求められる特性もかなり高いものになってきている。なかでも、小型化に伴い高密度化された導体から発生する発熱量は大きくなってきており、いかに熱を放散させるかが重要な課題となっている。

【0003】従来、各種の電気機器の絶縁材料には、その絶縁性能の高さや成型の容易さから、有機絶縁組成物が広く使用されている。しかし、一般的に有機絶縁組成物は熱伝導率が低く、前述の熱の放散を妨げている一要因である。したがって、高熱伝導率を有する有機絶縁組成物の必要性は非常に高い。

【0004】高熱伝導率を達成する方法として、電気絶縁性を損なわない程度に導電性物質を用いる方法がある。例えば、特開昭67-2716号公報には、アルミニウムに代表される軽金属粉末または非鉄金属粉末を樹脂に充填した、熱伝導性、電気絶縁性の良好な熱可塑性プラスチックが記載されている。また、特開昭63-175493号公報には、ポリチオフェン等の電子共役系芳香族ポリマーを絶縁材として用いたプリント配線基盤が記載されている。これは、電子共役系芳香族ポリマーはドーパントと組み合わせると導電性となるが、ドーパントを含まない場合には絶縁体であるという性質を利用している。しかしながら、これらの方法は、本質的には導電性である物質を利用しているため、その有機絶縁組成物の絶縁破壊電圧は極めて低いものとなっていた。

【0005】また、高熱伝導率を達成する別の方法として、高熱伝導性の無機セラミックを有機絶縁組成物に充填する方法がある。無機セラミックとしては、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化ベリリウム、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、炭化ケイ素、フッ化アルミニウム、フッ化カルシウム等の例が知られている。電気絶縁性と高熱伝導性とをともに有する無機セラミックを充填することにより、高熱伝導性を達成しつつ、絶縁破壊電圧を改善している。しかしながら、有機絶縁組成物のモノマーに無機セラミックを混合すると混合体の粘度は著しく増大するため、作業

性が極めて悪く、微細構造体を製造するのは困難である。また、無機セラミックが充填された有機絶縁組成物は強度が低下することも知られている。

【0006】さらに、これらの場合のような2種類以上の材料が混合されている複合系有機絶縁組成物は、その2種類以上の材料の界面での剥離が起きやすく、長期間の使用によって絶縁破壊電圧等の急激な低下が考えられる。

【0007】特開昭61-296068号公報には、超高度に配向したポリマー繊維を充填した高熱伝導性を有するプラスチックコンパウンドが記載されている。これは、POLYMER, Vol. 19, P 155 (1978) に記載されている超高度に配向したポリマー繊維はその繊維軸方向に熱伝導率が向上するという性質を利用している。しかしながら、超高度に配向したポリマー繊維はその繊維軸に垂直な方向には熱伝導率が低下するため、有機絶縁組成物中にポリマー繊維をランダムに分散させても、熱伝導率はそれほど向上しない。有機絶縁組成物中にポリマー繊維を一方向に配列させることにより、配列した方向には熱伝導率の優れた有機絶縁組成物を得ることができるが、それ以外の方向には熱伝導率は逆に低下してしまう。さらに、この場合も2種類の材料が混合されている複合系絶縁組成物であり、前述の通りそれらの界面での剥離が起きやすい。

【0008】单一系有機絶縁組成物で高熱伝導率を達成する方法として、配向した分子鎖方向の熱伝導率が高いことを利用した方法が知られている。特開平1-149303号公報、特開平2-5307号公報、特開平2-28352号公報、特開平2-127438号公報に、静電圧を印加した状態でのポリオキシメチレンやポリイミドのような有機絶縁組成物の作製方法が記載されている。また、特開昭63-264828号公報には、ポリプロピレンやポリエチレン等の分子鎖が配列したシートを配列方向が重なるように積層後固着した積層物を、配向方向に垂直な方向に薄切りすることで垂直方向に分子鎖が配列した有機絶縁組成物が記載されている。これは、分子鎖をある一方向に配列させ、その分子鎖方向の熱伝導率が高いことを利用しているため、それ以外の方向の熱伝導率は低い有機絶縁組成物となっている。

【0009】また、ADVANCED MATERIALS, Vol. 5, P 107 (1993)、及びドイツ国特許出願公開第4226994号公報には、メソゲン基を有するジアクリレート等のモノマーをある一方向に配向させた後に架橋反応させた材料が記載されている。これらのものも、分子鎖をある

一方向に配列させ、その分子鎖方向の熱伝導率が高いことを利用しているため、それ以外の方向の熱伝導率は低い有機絶縁組成物となっている。

【0010】また、特開平9-118673号公報は、架橋でき、かつ、ポリマー構造物を形成し得る屈曲鎖部で連結された2個のメソゲンを持つ液晶ツインエポキシモノマーを用いた液晶熱硬化性ポリマーを記載する。

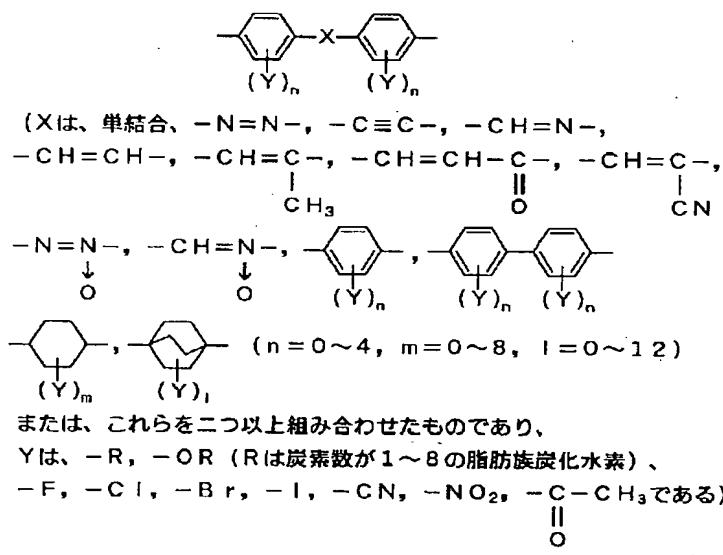
【0011】また、単一系有機絶縁組成物でかつ空間的なないずれの方向においても高熱伝導率を達成する方法として、有機絶縁組成物を単結晶化する方法が考えられる。しかしながら、実際には有機絶縁組成物を単結晶化することは極めて難しい。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、電気絶縁性でかつ優れた熱伝導性を有する絶縁組成物を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、絶縁組成物の熱伝導率が一般的に低い原因が、絶縁組成物中に存*



【0019】メソゲン基を有するモノマーを含む樹脂組成物の重合は、必要に応じて、(A)電界中で行う、

(B)磁界中で行う、(C)電磁波を照射しながら行う、または(A)～(C)を組み合わせて行うことができる。

【0020】樹脂組成物を重合させた後に延伸または圧延またはラビングを行ってもよい。これら重合環境又は重合後処理によって、モノマー分子鎖をある方向に優先的に向けることが可能であり、その方向により優れた熱伝導率が達成できる。しかも、液晶性樹脂を必須成分として含むため、それ以外の方向の熱伝導率も優れている。

【0021】なお、延伸には、例えば、回転速度の違う2つ以上のロールを有する縦延伸機を用いることができ

る。シート状の絶縁組成物を縦延伸機の低速度ロール、

高速度ロールの順にとおすることで、その速度の倍率比で延伸されたシートを製造することができる。このとき、延伸方向に分子鎖は配向しやすい。

【0022】また、圧延には、例えば、2本以上のロールを有するカレンダを用いることができる。粉末・塊状・シート状の絶縁組成物をカレンダのロール間に挟み加熱圧縮することで、ロール間隙に圧延されたシートを製造することができる。このとき、圧延方向に分子鎖は配向しやすい。

【0023】絶縁組成物は、必要に応じて、無機セラミックを含んでも良い。

【0024】絶縁組成物に含まれても良い無機セラミックは、好ましくは、1W/mK以上の熱伝導率を有する

*在する欠陥であることを解明した。そして、絶縁組成物がメソゲン基を有するモノマーを含む樹脂組成物を重合させた液晶性樹脂を必須成分として含むことで、絶縁組成物中の欠陥が減少し、0.4W/mK以上の熱伝導率を有する絶縁組成物になることを見出した。そして、この絶縁組成物は、互いにほぼ垂直な二方向以上の方向において、0.4W/mK以上の熱伝導率を有する絶縁組成物になることを見出した。

【0014】本発明の特徴は次の通りである。

【0015】メソゲン基を有するモノマーを含む樹脂組成物を重合させた液晶性樹脂を必須成分として含む絶縁組成物であって、互いにほぼ垂直な二方向の熱伝導率がそれぞれ0.4W/mK以上であることを特徴とする。

【0016】モノマーが、エポキシ基を有することが好ましい。

【0017】モノマーは、下記(化1)に示されるメソゲン基を分子内に有することが好ましい。

【0018】

【化1】

7

ものが良く、具体的には、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化ベリリウム、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、炭化ケイ素、フッ化アルミニウム、またはフッ化カルシウムから選択される。これらのうち、一種又は二種以上を混合して用いても良い。さらに好ましくは、 $10\text{ W}/\text{m K}$ 以上の熱伝導率を有する無機セラミックであり、具体的には、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、炭化ケイ素、フッ化アルミニウムから選択される。これらのうち、一種又は二種以上を混合して用いても良い。その中でも、 $10^{16}\Omega\text{cm}$ 以上の体積抵抗率を有する、酸化アルミニウムがより好ましい。

【0025】絶縁組成物の製造は、メソゲン基を有するモノマーを含む樹脂組成物が重合開始時に部分的にメソゲン基を中心に秩序を持って配列した状態になる条件下で樹脂組成物を加熱することが好ましい。

【0026】本発明における液晶性樹脂とは、メソゲン基を有するモノマーを含む樹脂組成物が少なくとも重合反応の途中で部分的にメソゲン基を中心に秩序を持って配列した状態になる条件で、メソゲン基を有するモノマー

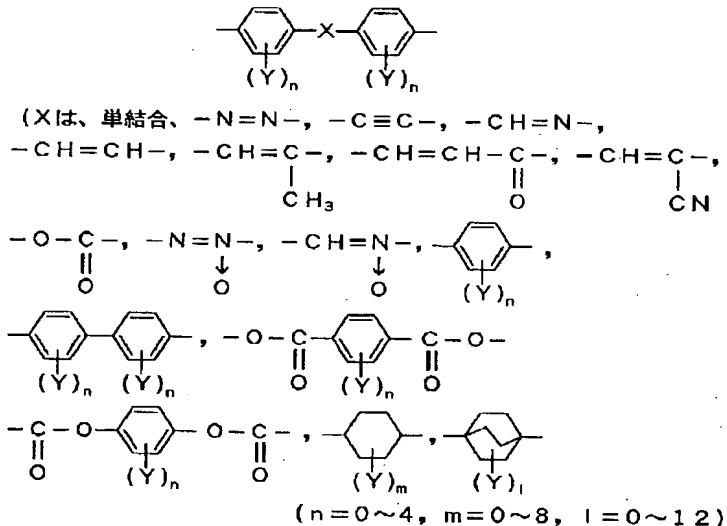
10

脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、不飽和ポリエスチル樹脂などが挙げられる。特に、高強度である熱硬化性樹脂、即ち、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、不飽和ポリエスチル樹脂が好みらしい。さらに、成型の容易さ、絶縁性の高さから、エポキシ樹脂が特に好みらしい。

【0028】本発明におけるメソゲン基とは、液晶を発現する官能基のことである。具体的には、下記(化3)に示されるものである。

[0029]

【化 3】



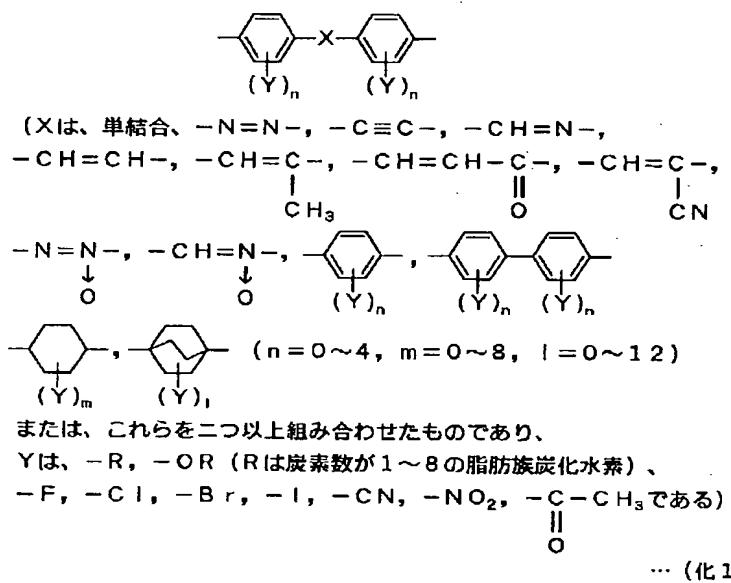
または、これらを二つ以上組み合わせたものであり、

Yは、-R、-OR (Rは炭素数が1~8の脂肪族炭化水素)

$-F$, $-Cl$, $-Br$, $=I$, $=CN$, $=NO_2$, $=C=CH_2$ である)

... (化 3)

【0030】好ましくは、加水分解のおきにくい、下記(化1)に示されるものが良い。



【0032】これらの場合、水に強く長期の信頼性に優れ、屋外で使用できるため、用途が広がる。

【0033】本発明の絶縁組成物は、メソゲン基を有するモノマーを含む樹脂組成物が重合開始前に部分的にメソゲン基を中心に秩序を持って配列した状態にならなくても良いが、少なくとも重合反応の途中で部分的にメソゲン基を中心に秩序を持って配列した状態になる条件で重合することが必要である。メソゲン基を有するモノマーを含む樹脂組成物が少なくとも重合開始時に部分的にメソゲン基を中心に秩序を持って配列した状態になる条件下で加熱により製造する方法が好ましい。

【0034】このような本発明の絶縁組成物は、メソゲン基を有するモノマーを含む樹脂組成物を重合させた液晶性樹脂を必須成分として含む絶縁組成物とすることで、互いにほぼ垂直な二方向において優れた熱伝導性を示すようになり、電気機器の導体から発生する熱の放散性を向上させることができる。そして、電気機器は、本発明による絶縁組成物を用いることで、熱の放散性が向上し小型化が可能となる。

【0035】また、(化3)に示したメソゲン基を有するモノマーをある一方向に配向させた後に架橋反応させた材料が水に弱く長期の信頼性に劣っている原因是、メソゲン基中に含まれるカルボキシ基が加水分解するためであることを解明し、カルボキシ基のないメソゲン基を分子内に有したモノマーを用いることで長期の信頼性が確保できることを見出した。

【0036】また、本発明の一つは、前述の(化1)に示されるメソゲン基を有するモノマーを含む樹脂組成物を重合させた液晶性樹脂を必須成分として含む絶縁組成物であって、熱伝導率が0.4W/mK以上であることを特徴とする。

【0037】この絶縁組成物は、電気を通すための導体

と絶縁材料とを有する電気機器の絶縁材料の全部あるいは一部に使用されるものである。この電気機器に使用される導体は電気が通るため発熱し、本発明に使用される絶縁組成物は、こうした発熱する物品に使用されるものである。したがって、熱によって容易に変形することのない、熱によって重合する熱硬化性の樹脂組成物である必要がある。

【0038】なお、この場合においても、モノマーはエポキシ基を有することが好ましい。また、この場合においても、前述の重合環境や重合後処理を施しても良く、前述の無機セラミックを含めても良い。

30 【0039】また、この場合における絶縁組成物としても、前述のものが挙げられる。

【0040】この場合におけるメソゲン基とは、カルボキシル基のない液晶を発現する官能基のことである。具体的には、前述の(化1)に示されるものである。

【0041】この場合においては、カルボキシル基が存在しないため加水分解が起りにくく、長期の信頼性に優れている。

【0042】このような本発明の絶縁組成物は、カルボキシル基のないメソゲン基を有するモノマーを含む樹脂組成物を重合させた液晶性樹脂を必須成分として含む構成とすることで、優れた熱伝導性を示すようになり、電気機器の導体から発生する熱の放散性を向上させることができるのでなく、カルボキシル基がないため、長期の信頼性に優れている。そして、電気機器は、本発明による絶縁組成物を用いることで、熱の放散性が向上し小型化が可能となり、過酷な環境における使用も可能となる。

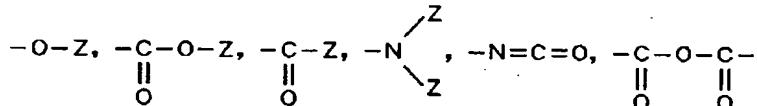
【0043】また、本発明の一つは、下記(化2)に示される反応基の少なくとも一つの反応基かつメソゲン基を有するモノマーを含む樹脂組成物を重合させた液晶性

樹脂を必須成分として含む絶縁組成物であることを特徴とする。好ましくは熱伝導率が0.4W/mK以上であることがよい。

*

*【0044】

【化2】



(Zは、水素、炭素数が1~4の脂肪炭化水素、ハロゲンである)

【0045】モノマーは、前述の(化1)に示されるメソゲン基を分子内に有することが好ましい。

【0046】また、この場合においても、前述の重合環境や重合後処理を施しても良く、前述の無機セラミックを含めても良い。

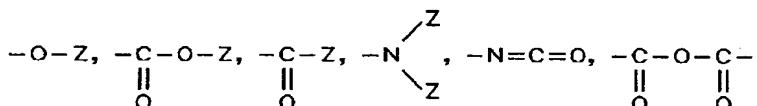
【0047】また、この場合における絶縁組成物としても前述のものが挙げられる。例えば、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリイミド、ポリベンズイミダゾール、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、不飽和ポリ

10※エステル樹脂などが挙げられる。特に、高強度である熱硬化性樹脂、即ち、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂が好ましい。さらに、成型の容易さ、絶縁性の高さから、エポキシ樹脂が特に好ましい。

【0048】本発明におけるモノマーが有する反応基としては、

【0049】

【化2】



(Zは、水素、炭素数が1~4の脂肪炭化水素、ハロゲンである)

…(化2)

【0050】に示される反応基があることが好ましい。

【0051】本発明におけるメソゲン基としても、前述の(化3)に示す液晶を発現する官能基があることが好ましく、さらに好ましくは、加水分解の起きにくい前述の(化1)に示すものがよい。

【0052】本発明における高熱伝導性達成の理論は、以下のようなものである。

【0053】物質の熱伝導には、電子伝導とフォノン伝導があるが、絶縁体の熱伝導は主としてフォノンによるものであり、その熱伝導率は、材料中の欠陥でのフォノンの静的散乱や、分子振動や格子振動の非調和性によるフォノン同士の衝突による動的散乱(umklapp process)により低下する。通常の絶縁組成物(高分子)は、材料中の欠陥が多く分子や格子振動の非調和性も大きいため、一般的に熱伝導率が小さい。

【0054】従来技術として、絶縁組成物(高分子)の熱伝導率を増大する方法としては、電子伝導による寄与を用いるため、導電性高分子を用いる方法がある。しかし、当然のことながら、絶縁性が低下し、絶縁材料としては用いられない。

【0055】また、他の方法としては、高分子の主鎖方向の熱伝導性が大きいことを利用する方法がある。高分子の主鎖方向は、強い共役結合で結び付けられているため、主鎖方向の振動(フォノン)の非調和性が小さく、また、フォノンの静的散乱を引き起こす欠陥等も分子間

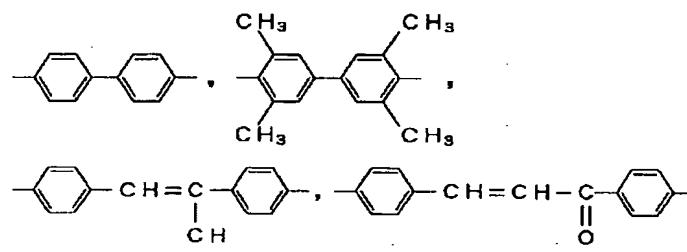
方向(主鎖と直角方向)に比べてはるかに小さい。即ち、主鎖方向は、分子間方向に比べ、フォノンの動的及び静的散乱は、両者とも小さく、従って、熱伝導率は大きい。この方法は、主鎖を所望の方向に配向させ、配向

30方向に増大した熱伝導率を利用するものである。主鎖を配向させる方法としては、延伸する方法、電場による方法、ラビングによる方法等があげられる。ところが、従来の方法に於いては、配向方向の熱伝導率は増大するが、これと直角の方向の熱伝導率はむしろ減少する。絶縁材料として利用するとき、熱伝導率を増大させたい方向としては、高分子絶縁体フィルムの膜厚方向である場合が圧倒的であり、従来技術である、高分子主鎖の配向により高分子絶縁体フィルムの膜厚方向の熱伝導率を増大することは極めて難しい。

40【0056】本発明では、物質の秩序性が増大すれば、分子鎖間方向の熱伝導率も増大させることができることに着目した。即ち、秩序性の増大により、振動の非調和性は減少し、また、フォノンの静的散乱の原因となる欠陥を減少させることができる。物質の秩序性を最も増大させる方法としては、完全結晶を利用することであるが(ダイヤモンドの熱伝導率が非常に大きいのは、この一例)、しかしながら、高分子絶縁体の完全結晶を絶縁材料として適用することは実際上不可能である。そこで、本発明においては、結晶について高い秩序性を有する液晶状態に着目した。具体的には、本発明のメソゲン基を

有するモノマーを含む樹脂組成物を重合させた液晶性樹脂を必須成分として含む絶縁組成物は、分子鎖方向のみならず、分子鎖間方向においても欠陥が少なく、かつ、振動の非調和性も小さく、従って、従来の有機高分子絶縁材料に比べて、特定の配向方向に囚われることなく、大きな熱伝導性を有する。

【0057】また、本発明における液晶を発現する官能基であるメソゲン基としては、合成の容易さから、下記*



… (化4)

【0059】なお、液晶とは、固体と液体との中間のある温度の範囲内で秩序を持って配列するという性質のものである。

【0060】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施例を示し、本発明について具体的に説明する。

【0061】(実施例1) 4, 4' - ビフェノールジグリシルエーテル270gと、4, 4' - ジアミノジフェニルベンゾエート200gを混合したエポキシ樹脂組成物を金型に流し込み、150°Cにて10時間硬化後、200°Cで5時間加熱硬化することで、厚さ1mmのエポキシ樹脂板を得た。

【0062】このエポキシ樹脂板を厚さ0.5mmに切断後研磨し、偏光顕微鏡で観察したところ、シュリーレン組織が観察され、液晶性樹脂であることが確認できた。

【0063】上記のエポキシ樹脂板の厚さ方向及び、面内方向の熱伝導率を測定した。なお、熱伝導率は、レーザーフラッシュ法により求められる厚さ方向、面内方向の熱拡散率と比熱容量、及び試料の密度から算出したものであり、測定は室温で行った。厚さ方向の熱伝導率は0.43W/mK、面内方向の熱伝導率は0.44W/mKと高く、優れた熱伝導性を有していた。

【0064】なお、熱伝導率は、以下の式で算出できる。

【0065】

(熱伝導率) = (熱拡散率) × (体積比熱) × (密度)
熱拡散率は、レーザーフラッシュ法により、面内方向、厚さ方向のいずれも測定でき、(体積比熱) × (密度)もレーザーフラッシュ法により測定できる。レーザーフラッシュ法とは、試料表面にレーザーパルスを照射し、裏面の温度履歴より熱定数を測定する方法である。試料裏面の最高温度上昇幅より(体積比熱) × (密度)が求められ、試料裏面での温度が最高温度上昇幅の1/2上

* (化4) に示したものが最も好ましく、加水分解による劣化が起きにくいという観点から前述の(化1)に示したもののが好ましい。ただし、液晶を発現する官能基である点を考えると、前述の(化3)に示したものでも本発明は達成可能である。

【0058】

【化4】

昇する時間より熱拡散率が求められる。検出点は、厚さ方向は、レーザー照射範囲内の裏面、面内方向はレーザー照射範囲外の裏面である。試料形状は、例えば、厚さ方向は10φ×1mm、面内方向は3cm角×1mmである。

【0066】また、加水分解性の評価として、上記エポキシ樹脂板、および上記エポキシ樹脂板を飽和水蒸気中121°Cで1日処理した後、引っ張り試験を行い、引っ張り強度の低下率を算出した。引っ張り試験は室温にて行い、引っ張り強度は3つのサンプルの平均値とした。上記樹脂の場合、引っ張り強度の低下率は10%と小さく、長期の信頼性に優れていた。

【0067】ここで、本実施例におけるメソゲン基を有するモノマーの重合反応中の変化について説明する。図1に示すように、本発明におけるメソゲン基を有するモノマー2は、分子内にメソゲン基1を有するが、重合開始前には重合温度である150°Cでメソゲン基を中心いて配列した状態となっていない(a)。しかし、重合反応の途中に部分的にメソゲン基1を中心にして配列した状態になり(b)、その後重合反応が進み固化する(c)。つまり、少なくとも重合反応の途中で部分的にメソゲン基を中心にして配列した状態になれば良い。

【0068】(実施例2) 4, 4' - ビフェノールジグリシルエーテル270gと、4, 4' - ジアミノフェニルベンゾエート200gを混合したエポキシ樹脂組成物を金型に流し込み、厚さ方向に1kVの電圧をかけながら、150°Cにて10時間硬化後、200°Cで5時間加熱硬化することで、厚さ1mmのエポキシ樹脂板を得た。実施例1と同様に偏光顕微鏡観察により、このエポキシ樹脂板は液晶性樹脂であることが確認できた。

【0069】実施例1と同様の手法で、上記のエポキシ樹脂板の厚さ方向及び、面内方向の熱伝導率を測定した。面内方向の熱伝導率は0.43W/mKと、電圧を

かけないで作製した実施例1とほぼ同じ値で高かった。さらに、厚さ方向の熱伝導率は2.2W/mKとさらに高かった。いずれの方向も優れた熱伝導性を有していた。

【0070】また、実施例1と同様の方法で上記エポキシ樹脂を飽和水蒸気中121°Cで1日処理することによる、引っ張り強度の低下率は13%と小さく、長期の信頼性に優れていた。

【0071】(実施例3) 4, 4'-ビス(3, 4-エポキシブテン-1-イロキシ)フェニルベンゾエート370gと、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン200gを混合したエポキシ樹脂組成物を金型に流し込み、150°Cにて10時間硬化後、200°Cで5時間加熱硬化することで、厚さ1mmのエポキシ樹脂板を得た。実施例1と同様に偏光顕微鏡観察により、このエポキシ樹脂板は液晶性樹脂であることが確認できた。

【0072】実施例1と同様の手法で、上記のエポキシ樹脂板の厚さ方向及び、面内方向の熱伝導率を測定した。厚さ方向の熱伝導率は0.44W/mK、面内方向の熱伝導率は0.46W/mKと高く、優れた熱伝導性を有していた。

【0073】また、実施例1と同様の方法で上記エポキシ樹脂を飽和水蒸気中121°Cで1日処理することによる、引っ張り強度の低下率は45%であった。

【0074】(比較例1) ビスフェノールA-ジグリジルエーテルを用いて、実施例1に示した方法で、エポキシ樹脂板を作製した。

【0075】このエポキシ樹脂板を厚さ0.5mmに切断後研磨し、偏光顕微鏡で観察したところ、液晶性樹脂に由来する組織が観察されなかった。

【0076】実施例1と同様の手法で、上記のエポキシ樹脂板の厚さ方向及び、面内方向の熱伝導率を測定した。厚さ方向の熱伝導率は0.18W/mK、面内方向の熱伝導率は0.20W/mKと、熱伝導性が低かった。

【0077】また、実施例1と同様の方法で上記エポキシ樹脂を飽和水蒸気中121°Cで1日処理することによる、引っ張り強度の低下率は11%であった。

【0078】(実施例4) 4, 4'-ジアミノ- α -メチルスチルベン100gとピロメット酸二無水物120gおよびN, N'-ジメチルアセトアミド20mL中で室温にて5時間反応させ、ポリアミド酸を合成した。そのポリアミド酸溶液をガラス上に塗布し120°Cで2時間乾燥させて、厚さ80μmのポリアミド酸フィルムを得た。そのフィルムを300°Cにて1時間熱処理することでポリイミド膜を得た。

【0079】このポリイミド膜を偏光顕微鏡で観察したところ、シュリーレン組織が観察され、液晶性樹脂であることが確認できた。

【0080】上記のポリイミド膜の面内における2方向

の熱伝導率を測定した。なお、熱伝導率は、光交流法により求められる面内における垂直な2方向の熱拡散率と比熱容量、及び試料の密度から算出したものであり、測定は室温で行った。熱伝導率は0.44W/mK, 0.45W/mKと、優れた熱伝導性を有していた。

【0081】なお、光交流法は、薄膜の面内方向の熱伝導率を測定できる方法である。光交流法は、試料表面の一部分に断続的な光を照射し、試料裏面の光が照射されない領域の交流温度振幅および照射領域からの距離から熱拡散率が求められる。試料形状は、例えば、10mm×5mmである。

【0082】また、実施例1と同様の方法で上記エポキシ樹脂を飽和水蒸気中121°Cで1日処理することによる、引っ張り強度の低下率は5%と小さく、長期の信頼性に優っていた。

【0083】(実施例5) 4, 4'-ジアミノフェニルベンゾエート100gとピロメット酸二無水物120gを用い実施例4と同様の方法でポリイミド膜を得た。実施例4と同様に偏光顕微鏡観察により、このポリイミド膜は液晶性樹脂であることが確認できた。

【0084】実施例4と同様の方法で、上記のポリイミド膜の面内における2方向の熱伝導率を測定した。熱伝導率は、0.44W/mK, 0.46W/mKと高く、優れた熱伝導性を有していた。

【0085】また、実施例1と同様の方法で上記エポキシ樹脂を飽和水蒸気中121°Cで1日処理することによる、引っ張り強度の低下率は33%であった。

【0086】(比較例2) 4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル100gとピロメット酸二無水物120gを用い実施例4と同様の方法でポリイミド膜を得た。

【0087】このポリイミド膜を偏光顕微鏡で観察したところ、液晶性樹脂に由来する組織が観察されなかつた。

【0088】実施例4と同様の方法で、上記のポリイミド膜の面内における2方向の熱伝導率を測定した。熱伝導率は、0.15W/mK, 0.17W/mKと、熱伝導性が低かった。

【0089】また、実施例1と同様の方法で上記エポキシ樹脂を飽和水蒸気中121°Cで1日処理することによる、引っ張り強度の低下率は5%であった。

【0090】(実施例6) 図2に本発明の絶縁組成物を使用した発電機コイルの一例を示す。この発電機コイルは、導体10の対地絶縁層11として、絶縁組成物を使用する。本発明の絶縁組成物をこの対地絶縁層11に使用することにより、導体から発生する熱を効率的に放熱することができ、容量アップを図ることができる。

【0091】(実施例7) 図3に、本発明の絶縁組成物を使用した半導体パッケージの一例を示す。この半導体パッケージは、サーマルピア45が貫通しているプリント基板43上にダイパット44が形成されている。そし

て、プリント基板43上には半田バンプ電極41が形成されている。さらに、プリント基板43上であってダイパット44が形成されている面上に、配線パターン42が形成され、ダイパット44上に形成されているペアチップ31とAuワイヤ34にて接続している。こうして形成された配線パターン42、ペアチップ31、Auワイヤ34、ダイパット44を封止する封止材32が形成され、半導体パッケージが形成されている。こうした半導体パッケージのサーマルビア45に本発明の絶縁組成物を用いることによって軽量となり、また、ペアチップから発熱する熱を有效地に逃がすことができる。なお、本発明の絶縁組成物を封止材に用いることも有効である。

【0092】

【発明の効果】本発明によれば、電気絶縁性でかつ互いに垂直な二方向以上の方向において優れた熱伝導性を有する絶縁組成物を得ることができる。

【0093】

また、本発明によれば、電気絶縁性でかつ

優れた熱伝導性を有し、長期にわたる信頼性を有する絶縁組成物を得ることができる。

【0094】また、本発明によれば、電気絶縁性でかつ優れた熱伝導性を示す絶縁組成物を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の絶縁組成物の一実施例のメソゲン基を有するモノマーの重合反応中の変化の模式図である。

【図2】本発明の絶縁組成物を使用した発電機コイルの一実施例の模式斜視図である。

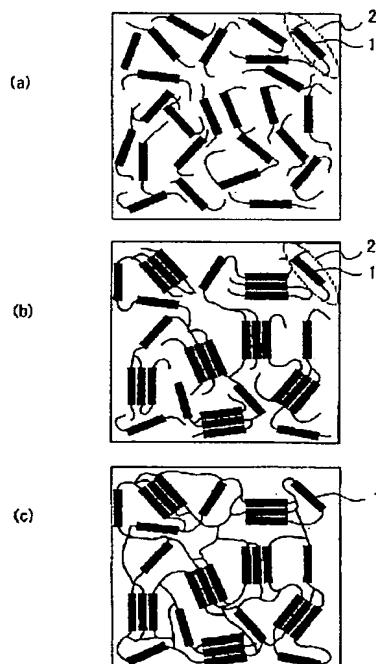
【図3】本発明の絶縁組成物を使用した半導体パッケージの一実施例の模式断面図である。

【符号の説明】

1…メソゲン基、2…メソゲン基を有するモノマー、10…導体、11…対地絶縁層、31…ペアチップ、32…封止材、34…Auワイヤ、41…半田バンプ電極、42…配線パターン、43…プリント基板、44…ダイパット、45…サーマルビア。

【図1】

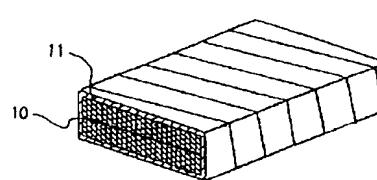
図1



1…メソゲン基 2…メソゲン基を有するモノマー

【図2】

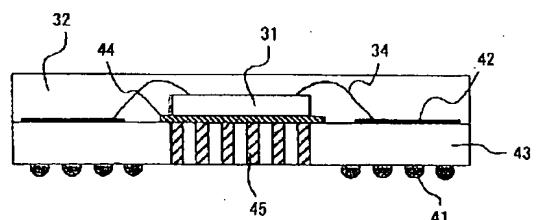
図2



10…導体 11…対地絶縁層

【図3】

図3



31…ペアチップ 32…封止材 34…Auワイヤ 41…半田バンプ電極
42…配線パターン 43…プリント基板 44…ダイパット
45…サーマルビア

BEST AVAILABLE COPY